

特開平6-172468

(43)公開日 平成6年(1994)5月21日

(51)Int.Cl.	機群記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 259/02	MRS	7442-4J		
2/44	MCQ	7442-4J		
C 08 K 3/36				
5/3477				
C 08 L 71/12	LQN	9107-4J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全15頁)

(21)出願番号	特開平4-351057	(71)出願人	旭化成工業株式会社
(22)出願日	平成4年(1992)12月7日		大阪府大阪市北区豊島区1丁目2番6号
		(72)発明者	新井 雄史
			神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
			旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	片寄 照雄
			神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
			旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 野崎 誠也

(54)【発明の名称】 新規な硬化性ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 硬化後に優れた低熱膨張率特性、誘電特性、機械特性、耐薬品性および耐熱性を示すポリフエニレンエーテル樹脂組成物を得る。

【構成】 不飽和基を有するポリフエニレンエーテル、トリアリル (イソ) シアヌレートおよびシリカを必須成分として所定の組成範囲内にて目的の組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98~40重量部の不飽和基を含むポリフエニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2~60重量部のトリアリル(イソ)シアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として10~400重量部のシリカからなることを特徴とする硬化性ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の硬化性ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項3】 (a)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98~40重量部の不飽和基を含むポリフエニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2~60重量部のトリアリル(イソ)シアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として10~100重量部のシリカ、および(d)、(a)成分、(b)成分、(c)成分、および(d)成分の和100重量部を基準として5~90重量部の基材、からなることを特徴とする硬化性複合材料。

【請求項4】 請求項3記載の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料。

【請求項5】 請求項4記載の硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はシリカを含む硬化性ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化体に関する。さらに本発明は、樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料、その硬化体、および硬化体と金属箔からなる積層体に関する。本発明の樹脂組成物は、硬化後に優れた耐薬品性、誘電特性、耐熱性、寸法安定性を示し、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】 近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への傾向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、成形性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来のフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした高強度樹脂が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持つてい

(2)

特開平6-172468

2

ンエーテルが近年注目されており樹脂の積層板への応用が試みられている。

【0003】 ポリフエニレンエーテルは機械的特性と電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材料として利用しようとした場合、極めて高いハート熱特性が要求されるため、ポリフエニレンエーテル本来の耐熱性は決して十分とは言えない。即ち、ポリフエニレンエーテルは200℃以上の高温に置かれると変形を起す。こし、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に凹痕として形成された凹陥の割れを引き起す。またポリフエニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物に対する抵抗性が極めて弱く、これらの溶媒に溶解する。

【0004】 ポリフエニレンエーテルの耐熱性と耐薬品性を改善する一つの方法として、ポリフエニレンエーテルの鎖中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させて硬化ポリフエニレンエーテルとして利用する方法が提案されている。具体例を挙げると、2-アリル-6-メチルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールの重合体がJournal of Polymer Science, 第49巻, 267頁(1961)に開示されている。米国特許第3,281,393号および同3,422,622号には、2,6-ジメチルフェノールと2-アリル-6-メチルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールとの共重合体が開示されている。また米国特許第4,634,742号には、ヒニル基置換ポリフエニレンエーテルが開示されている。

【0005】 さらに本発明者らは、先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフエニレンエーテル、ならびに三重結合あるいは二重結合を含むポリフエニレンエーテルを説明し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は芳香族炭化水素溶媒やハロゲン置換炭化水素溶媒に不溶であり優れた誘電特性を持つことを見出した(特開平1-69,628号、同1-69,629号、同1-113,425号、同1-113,426号)。しかし以上の硬化性ポリフエニレンエーテルも、熱膨張係数が従来のポリイミド樹脂などに比べて高かったために、積層板用材料や封止材用途としては寸法安定性という点で十分な場合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂の優れた誘電特性と機械特性を損なうことなく、かつ硬化後に優れた耐薬品性、耐熱性に加えて熱膨張係数の低い新規な硬化性ポリフエニレンエーテル系樹脂組成物を提供しようとするものである。以上の部分はプリント配線板用樹脂および封止材を例に引いて述べたが、本発明の樹脂組成物により熱膨張率の

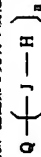
低い化学安定性の良好な成形体の製造にも好適に用い得ることはいうまでもない。

【0007】

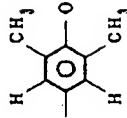
【課題を解決するための手段】本発明者は上述のような課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、(a)不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b)トリアリルシロキサンエーテルおよび/またはトリアリルシロキサンエーテル、(c)シリカを含有することにより、硬化後において耐薬品性、耐熱性に加えて優れた低熱膨張特性を示す硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成した。本発明は次に述べる5つの発明により構成される。

【0008】すなわち本発明の第1は、(a)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、98～40重量部の不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b)、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として、2～60重量部のトリアリルシロキサンエーテルおよび/またはトリアリルシロキサンエーテル、および(c)、(a)成分と(b)成分の和を基準として10～400重量部のシリカからなることを特徴とする硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

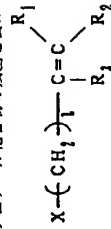
【0009】本発明の第2は、上記第1発明の硬化性が*



〔式中、mは1～6の整数であり、Jは次式(II)で表される単位から、環状に構成されるポリフェニレンエーテル類であり



Qはmが1のとき水素原子を表し、mが2以上のときは一分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能性フェノール化合物の残基を表*



〔式中、l、kは各々独立に1～4の整数であり、X、Yは各々独立に塩素、臭素またはヨウ素であり、R₁～R₄は各々独立に水素、メチル基またはエチル基である。〕Xおよび/またはY、下記アルケニル基および/

(3)

*リフエニレンエーテル系樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属箔からなる積層体を提供する。これらの発明について以下に詳しく説明する。

【0010】まず本発明の第1および第2である硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物とその硬化体について説明する。硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル類に対して樹脂として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む不飽和基を導入したものを指す。その例としては、次の一般式(I)で表されるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(IV)のアルキニルハライドおよび/または一般式(V)のアルキニルハライドの反応生成物から成る樹脂であって、



※【0012】
〔化2〕

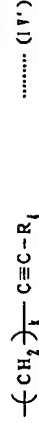
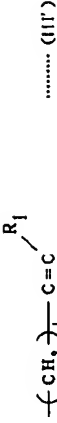


★す。〕
【0013】
〔化3〕

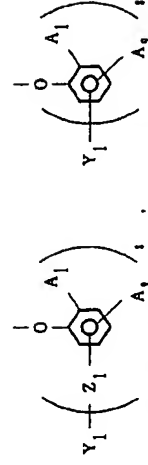
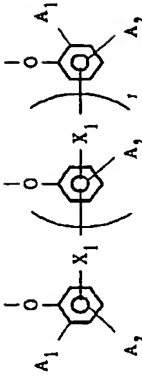
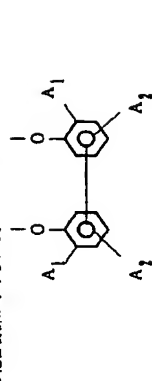


またはアルキニル基が互々共有的にポリフェニレンエーテル樹脂に結合している樹脂を挙げることができる。【0014】
〔化4〕

(4)



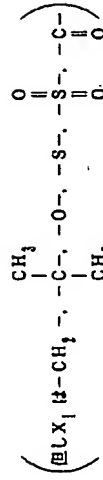
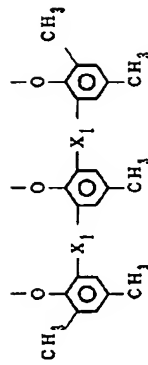
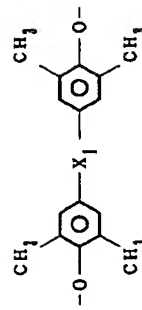
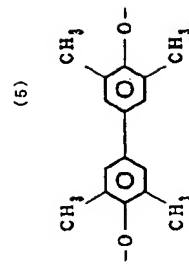
【0015】一般式(I)のポリフェニレンエーテル樹脂について説明すると、Qの代表的な例としては、次の10〔化5〕4種の一般式で表される化合物群が挙げられる。



〔式中、A₁、A₂は同一または異なる炭素数1～4の置換アルキル基を表し、X₁は脂肪族炭化水素残基および/または芳香族炭化水素残基を表し、A₁とX₁、A₂とX₂の結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、rは0～4、sは2～6の整数を表す。〕具体例として、

【0017】

〔化6〕



[0018]

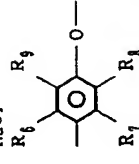
【化7】

【0019】一般式(1)中のJで表されるポリフェニレンエーテル類中には、該ポリフェニレンエーテル樹脂の耐熱性、熱安定性を低下させない限りにおいて以下に述べる単位または未置基のうち一種または二種以上が含まれる。

1) 次の一般式で表される単位であつて(11)以外の30のもの。



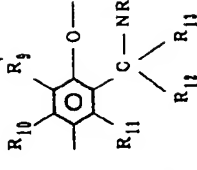
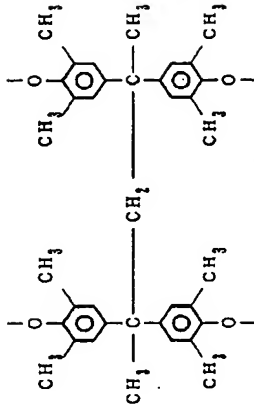
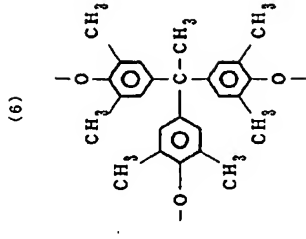
[4:8]

 $\dots (v)$

(式中、R、~R、は各々独立の水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。)



【化9】



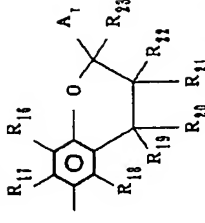
(1A)

(式中、 $R_1 \sim R_{18}$ は各々独立の水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表し、 R_{19} 、 R_{20} が同時に水素であることはない、)

(1) 次の一般式で表される末端基、

[0022]

【012】



..... (Y I I)

(式中、 $R_{10} \sim R_{18}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表し、 $R_{11} \sim R_{13}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表し、 $R_{14} \sim R_{18}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。)

組成 (重量%)					基材	
炭素 (%)	シリカ	酸化銅	酸化鉄	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛
炭素 1.0	シリカ 25	酸化銅 1.0	酸化鉄 1.0	酸化亜鉛 1.0	酸化亜鉛 1.0	酸化亜鉛 1.0
炭素 1.1	シリカ 25	酸化銅 1.1	酸化鉄 1.1	酸化亜鉛 1.1	酸化亜鉛 1.1	酸化亜鉛 1.1
炭素 1.2	シリカ 25	酸化銅 1.2	酸化鉄 1.2	酸化亜鉛 1.2	酸化亜鉛 1.2	酸化亜鉛 1.2
炭素 1.3	シリカ 25	酸化銅 1.3	酸化鉄 1.3	酸化亜鉛 1.3	酸化亜鉛 1.3	酸化亜鉛 1.3
炭素 1.4	シリカ 25	酸化銅 1.4	酸化鉄 1.4	酸化亜鉛 1.4	酸化亜鉛 1.4	酸化亜鉛 1.4
炭素 1.5	シリカ 25	酸化銅 1.5	酸化鉄 1.5	酸化亜鉛 1.5	酸化亜鉛 1.5	酸化亜鉛 1.5
炭素 1.6	シリカ 25	酸化銅 1.6	酸化鉄 1.6	酸化亜鉛 1.6	酸化亜鉛 1.6	酸化亜鉛 1.6
炭素 1.7	シリカ 25	酸化銅 1.7	酸化鉄 1.7	酸化亜鉛 1.7	酸化亜鉛 1.7	酸化亜鉛 1.7
炭素 1.8	シリカ 25	酸化銅 1.8	酸化鉄 1.8	酸化亜鉛 1.8	酸化亜鉛 1.8	酸化亜鉛 1.8
炭素 1.9	シリカ 25	酸化銅 1.9	酸化鉄 1.9	酸化亜鉛 1.9	酸化亜鉛 1.9	酸化亜鉛 1.9
炭素 2.0	シリカ 25	酸化銅 2.0	酸化鉄 2.0	酸化亜鉛 2.0	酸化亜鉛 2.0	酸化亜鉛 2.0
炭素 2.1	シリカ 25	酸化銅 2.1	酸化鉄 2.1	酸化亜鉛 2.1	酸化亜鉛 2.1	酸化亜鉛 2.1
炭素 2.2	シリカ 25	酸化銅 2.2	酸化鉄 2.2	酸化亜鉛 2.2	酸化亜鉛 2.2	酸化亜鉛 2.2
炭素 2.3	シリカ 25	酸化銅 2.3	酸化鉄 2.3	酸化亜鉛 2.3	酸化亜鉛 2.3	酸化亜鉛 2.3
炭素 2.4	シリカ 25	酸化銅 2.4	酸化鉄 2.4	酸化亜鉛 2.4	酸化亜鉛 2.4	酸化亜鉛 2.4
炭素 2.5	シリカ 25	酸化銅 2.5	酸化鉄 2.5	酸化亜鉛 2.5	酸化亜鉛 2.5	酸化亜鉛 2.5
炭素 2.6	シリカ 25	酸化銅 2.6	酸化鉄 2.6	酸化亜鉛 2.6	酸化亜鉛 2.6	酸化亜鉛 2.6
炭素 2.7	シリカ 25	酸化銅 2.7	酸化鉄 2.7	酸化亜鉛 2.7	酸化亜鉛 2.7	酸化亜鉛 2.7
炭素 2.8	シリカ 25	酸化銅 2.8	酸化鉄 2.8	酸化亜鉛 2.8	酸化亜鉛 2.8	酸化亜鉛 2.8
炭素 2.9	シリカ 25	酸化銅 2.9	酸化鉄 2.9	酸化亜鉛 2.9	酸化亜鉛 2.9	酸化亜鉛 2.9
炭素 3.0	シリカ 25	酸化銅 3.0	酸化鉄 3.0	酸化亜鉛 3.0	酸化亜鉛 3.0	酸化亜鉛 3.0

* した組成で各成分を実施例1~6と同様な方法で成形・硬化させ、その熱膨張率を測定した。熱膨張率は対応する実施例の原料値より大きくなった。

100751

100737
100738

【要】

	組成 (重量%)			硬化条件		硬化率 (%)		試験温度 (°C)
	67%シリカ 3-エポキシ	71%シリカ	PD53	温度 (°C)	時間 (分)	硬化率 (%)		
硬化剤1	A-PP-15	71LC 25	5	100	20	31	○	
硬化剤2	A-PP-15	71LC 25	5	100	20	35	○	
硬化剤3	A-PP-25	71LC 45	5	100	20	33	○	
硬化剤4	A-PP-25	71LC 45	5	100	20	30	○	
硬化剤5	A-PP-40	71LC 60	5	100	20	30	○	
硬化剤6	A-PP-40	71LC 60	5	100	20	30	○	
硬化剤7	A-PP-60	71LC 40	5	100	20	30	○	
硬化剤8	A-PP-60	71LC 40	5	100	20	33	○	
硬化剤9	A-PP-60	71LC 40	5	100	20	30	○	
硬化剤10	A-PP-75	71LC 25	5	-	20	35	○	
硬化剤11	A-PP-75	71LC 25	5	-	20	30	○	
硬化剤12	A-PP-80	71LC 40	5	-	20	30	○	
硬化剤13	A-PP-80	71LC 40	5	-	20	30	○	
硬化剤14	A-PP-80	71LC 40	5	100	20	30	×	

[0076]

【中核例】0～17】

硬化性複合材料：図2に示した各々の組成で各成分をトリクロロエチレン中に溶解または分散させた。この溶液にガラスクロスを覆って含浸を行い、エアオーブン中で乾燥させ、硬化性複合材料を得た。

樹脂体：成形後の厚みが約0.8mmになるように上記の硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ3.5μmの銅箔を置いてプレス成形機により成形硬化させて積層体を得た。各実験例の硬化条件を表3に示した。圧力はいずれも20kg/cm²とした。積層性については表3の通りであった。

100771

【比較例 5-2】シリカの添加量を 1.0 重量部未満とした（比較例 5-1）シリカを 1.0 重量部以上として添加した組成で各成分をトリエチルシリケート中に溶解あるいは分散させた。このシリカを水ガラス 5 ～ 8 重量部で行った水ガラスを水ガラス 5 ～ 8 重量部で調整させた。また前記の硬化剤は硬化剤を 10 重量部で調整させた。前記の方法で調整した組成を得た。このようにして得た組成の物性を以下の方

1. 耐トリクロロエチレン性
銅箔を除去了した複合体を2.5 mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、外觀の変化を目視により観察した。

2. 誘電率、誘電正接

1 MHz で測定を行った。

【0078】3. ハンダ耐熱性
銅箔を除去した銅基板を2.5mm角に切り出し、280℃のハンダ浴中に120秒間浮かべ、外觀の変化を目視により観察した。

4. 銅箔引き剥き強さ
銅箔体から幅20mm、長さ100mmの試験片を切り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して垂直な方向に50mm/分の速さで速く、面に対して引き剥し、その時の応力を引張り試験機に測定し、その応力の最低値を示した。

1007915 科特臣編譯

厚さ方向の熱膨張量を昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の速さで熱機械分析装置により測定した。

6. 樹脂成形性
硬化性複合材料材料を3枚重ね170℃にて10分ブレス成形機により面圧22 kg/cm²でプレスし、はみ出した樹脂組成物を秤量し、樹脂組成物の硬化性複合材料中の樹脂組成物の体積で割った値を示した。

100801

10001

10811

***【遊3】

	乾燥率 (%)	硬化条件		(°C)	貯蔵場所・ 時間(分)	貯蔵場所・ 温度(°C)	膨張係数 (1/°C)	ハンダ 引け付き 割合(%)	熱膨 引け付き (kg/cm)	試験方法 (JIS-B)	試験結果 (mm/°C)
		温度 (°C)	時間 (分)								
実測値1-10	20	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	65	
実測値1-11	22	200	30	○	2.8	0.002	○	1.7	V-O	72	
実測値1-12	38	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	79	
実測値1-13	47	200	30	○	2.8	0.002	○	1.7	V-O	80	
実測値1-14	48	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	78	
実測値1-15	45	200	30	○	2.8	0.002	○	1.7	V-O	79	
実測値1-16	39	200	30	○	2.8	0.002	○	1.7	V-O	81	
実測値1-17	30	200	30	○	2.8	0.002	○	1.7	V-O	78	
比較例5	25	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	100	
比較例6	45	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	107	
比較例7	50	200	30	○	2.8	0.002	○	1.8	V-O	99	
比較例8	18	200	30	○	2.8	0.002	○	0.9	V-O	64	

(*) O: 外観は良好であった
x: 反りと膨れが見られた

【0082】実施例1および2と比較例1、実施例8と比較例2、および実施例6と比較例3との比較から明らかに、液体樹脂組成物の熱膨張特性は10~40重量部量のシリカを混合することによって改善された。実施例8と比較例4の比較により、シリカを400重量部を超えて添加すると樹脂の流動性が低下して好ましくないことが明らかである。

【0083】また、硬化複合材料の熱膨張特性は実施例

—201—

27

化合物材料の化学的性質および電気的性質は何等であることがわかる。このことは本発明の樹脂体が多層プリント配線基板材料として好ましいことを示している。

[0084]

【発明の効果】 本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル

28

系樹脂組成物を用いることにより得られた樹脂特性、機械特性、耐薬品性、耐熱性を有しかつ従来になく低熱膨張率の硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が得られる。